

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-242612

⑬ Int. Cl.⁴H 01 L 21/205
31/04

識別記号

庁内整理番号

7739-5F
7733-5F

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 堆積膜の形成方法

⑯ 特 願 昭59-98420

⑰ 出 願 昭59(1984)5月16日

⑱ 発 明 者	西 村	征 生	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	松 田	宏	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	春 田	昌 宏	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	平 井	裕	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	江 口	健	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	片 桐	孝 志	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 出 願 人	キャノン株式会社			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
⑳ 代 理 人	弁理士 丸島 儀一			

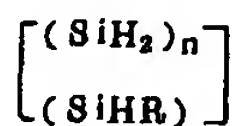
明 細 書

1. 発明の名称

堆積膜の形成方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 支持体が配置された堆積室内に、下記一般式；



(但し、上記式中 n は 3、4 または 5、 R は H または SiH_3 を表わす) で表わされる環式シラン化合物及びハロゲン化合物の気体状雰囲気形成し、これら化合物に熱エネルギーを与え、前記支持体上にシリコン原子を含む堆積膜を形成することを特徴とする堆積膜の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、励起エネルギーとして熱を利用し、光導電膜、半導体あるいは絶縁性の膜を所定の支持体上に形成させる堆積膜形成法に関し、更

に詳しくは、熱エネルギーの付与により、原料ガスの励起、分解状態を作り、所定の支持体上に、特に、アモルファスシリコン(以下 $a\text{-Si}$ と略す)の堆積膜を形成する方法に関する。

従来、 $a\text{-Si}$ の堆積膜形成方法としては、 SiH_4 または Si_2H_6 を原料として用いたグロー放電堆積法及び熱エネルギー堆積法が知られている。即ち、これらの堆積法は、原料ガスとしての SiH_4 または Si_2H_6 を電気エネルギーや熱エネルギー(励起エネルギー)により分解して支持体上に $a\text{-Si}$ の堆積膜を形成させる方法であり、形成された堆積膜は、光導電膜、半導体あるいは絶縁性の膜等として種々の目的に利用されている。

しかしながら、高出力放電下で堆積膜の形成が行なわれるグロー放電堆積法に於いては、均一な放電の分布状態が常に得られないなど再現性のある安定した条件の制御が難しく、更に膜形成中に於ける膜への高出力放電の影響が大きく、形成された膜の電気的、光学的特性の均一

性、品質の安定性の確保が難しく、堆積時の膜表面の乱れ、堆積膜内の欠陥が生じやすい。特に、厚膜の堆積膜を電気的、光学的特性に於いて均一にこの方法により形成することは非常に困難であつた。

一方、熱エネルギー堆積法においても、通常400℃以上の高温が必要となることから使用される支持体材料が限定され、加えて所望の α -Si中の有用な結合水素原子が離脱してしまい確率が増加するため、所望の特性が得難い。

そこで、これらの問題点を解決する1つの方法として、 SiH_4 、 Si_2H_6 以外のシリコン化合物を原料とする α -Siの低熱量の熱エネルギー堆積法(熱CVD)が注目される。

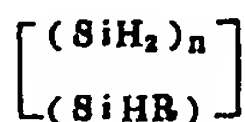
この低熱量の熱エネルギー堆積法は、励起エネルギーとしての前述の方法に於けるグロー放電や高温加熱の代わりに低温加熱を用いるものであり、 α -Siの堆積膜の作製を低エネルギーレベルで実施できるようにするものである。また、低温なほど原料ガスを均一に加熱すること

が容易であり、前述の堆積法と比べて低いエネルギー消費で、均一性を保持した高品質の成膜を行なうことができ、また製造条件の制御が容易で安定した再現性が得られ、更に支持体を高温に加熱する必要がなく、支持体に対する選択性も広がる利点もある。

本発明は上記した点に鑑みなされたものであり、励起エネルギーとして、低レベルの熱エネルギーを用いて高品質を維持しつつ高い成膜速度でシリコン原子を含む堆積膜を低エネルギーレベルで形成することのできる熱エネルギー堆積法を提供することにある。

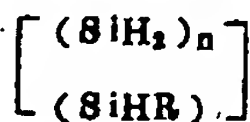
本発明の他の目的は、大面積、厚膜の堆積膜の形成にあつても、電気的、光学的特性の均一性、品質の安定性を確保した高品質の堆積膜を形成することのできる方法を提供することにある。

本発明は、鋭意検討の結果、これらの目的が、熱エネルギーにより分解される原料ガスとして、下記一般式：



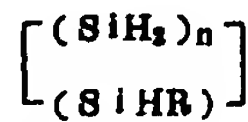
(但し、上記式中 n は3、4または5、RはHまたは SiH_3 を表わす)で表わされる環式シラン化合物をハロゲン化合物との混合状態で用いることによつて達成されることを見い出し完成されたものである。

すなわち、本発明の堆積膜形成方法は、支持体が配置された堆積室内に、下記一般式：



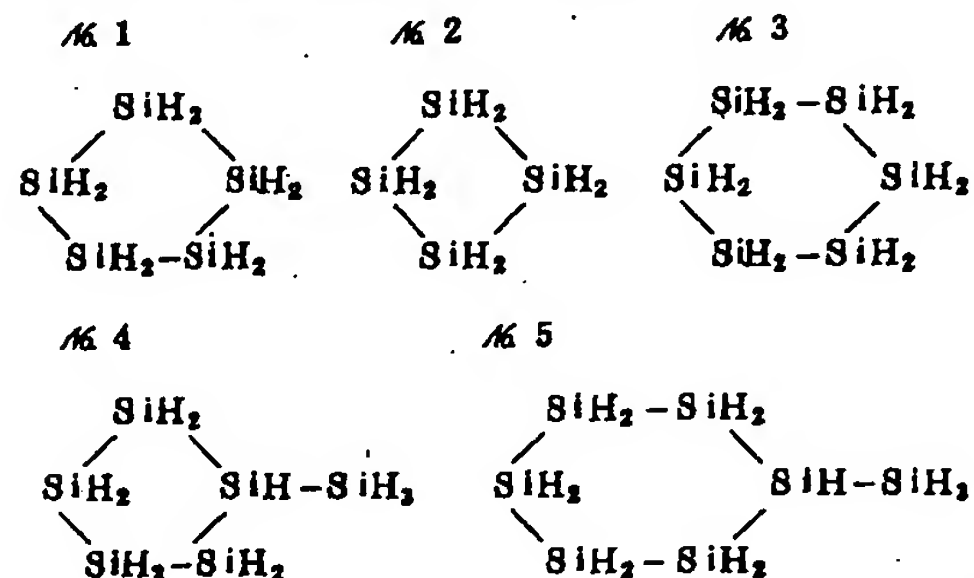
(但し、上記式中 n は3、4または5、RはHまたは SiH_3 を表わす)で表わされる環式シラン化合物及びハロゲン化合物の気体状雰囲気形成し、これら化合物を熱エネルギーを利用して、励起し、分解することにより、前記支持体上にシリコン原子を含む堆積膜を形成することを特徴とする。

本発明の方法に於いて使用される α -Si堆積膜形成用の原料は、下記一般式：



(但し、上記式中 n は3、4または5、RはHまたは SiH_3 を表わす)で表わされる環式シラン化合物である。

このような環式シラン化合物として以下の様なものを挙げることができる。



しかしながら、このような環式シラン化合物は、励起エネルギーとして熱エネルギーを用いた場合、効率良い、励起、分解が得られず、良好な成膜速度が得られない。

そこで本発明の方法に於いては、熱エネルギー

ーによる上記の環式シラン化合物の励起、分解をより効率良く促進させるために、該環式シラン化合物にハロゲン化合物が混合される。

本発明の方法に於いて上記環式シラン化合物に混合されるハロゲン化合物は、ハロゲン原子を含有した化合物であり、上記環式シラン化合物の^熱エネルギーによる励起、分解をより効率良く促進させることのできるものである。このようなハロゲン化合物としては、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 F_2 等のハロゲンガス等を挙げることができる。

本発明に方法に於ける前記 a-Si 膜形成用原料化合物に混合されるハロゲン化合物の割合は、使用される a-Si 膜形成用原料化合物及びハロゲン化合物の種類等によつて異なるが、0.01 Vol % ~ 65 Vol %、好ましくは 0.1 Vol % ~ 50 Vol % の範囲内で使用される。

なお、前記一般式で示された環式シラン化合物で n が 6 以上のものは、ハロゲン化合物との混合状態に於いて、その分解が容易で低エネルギー

ギー励起により所望の堆積膜が得られることが期待されるが、予想に反し、光導電膜、半導体膜として品質が劣り、その上、膜の表面での欠陥及び堆積膜内での乱れが多く不均一な膜となることが判明した。従つて、このような環式シラン化合物を使用すれば、堆積膜の製造のコントロールが困難である。また、上記式中の n が 2 の場合も環式シラン化合物として考慮されるが、この化合物は不安定であるため現状では単離することが難しい。

従つて、上記式中の n は、3、4 または 5 であることが好ましい。

次に、前記堆積室内に導入された前記シリコン化合物ガスに対する熱エネルギーの付与はジュール熱発生要素、高周波加熱手段等を用いて行われる。

ジュール熱発生要素としては電熱線、電熱板等のヒータを、また高周波加熱手段としては誘導加熱、誘電加熱等を挙げることができる。ジュール熱発生要素による実施態様について説明

すればヒータを支持体の裏面に接触ないし近接させて支持体表面を伝導加熱し、表面近傍の原料ガスを熱励起、熱分解せしめ、分解生成物を支持体表面に堆積させる。

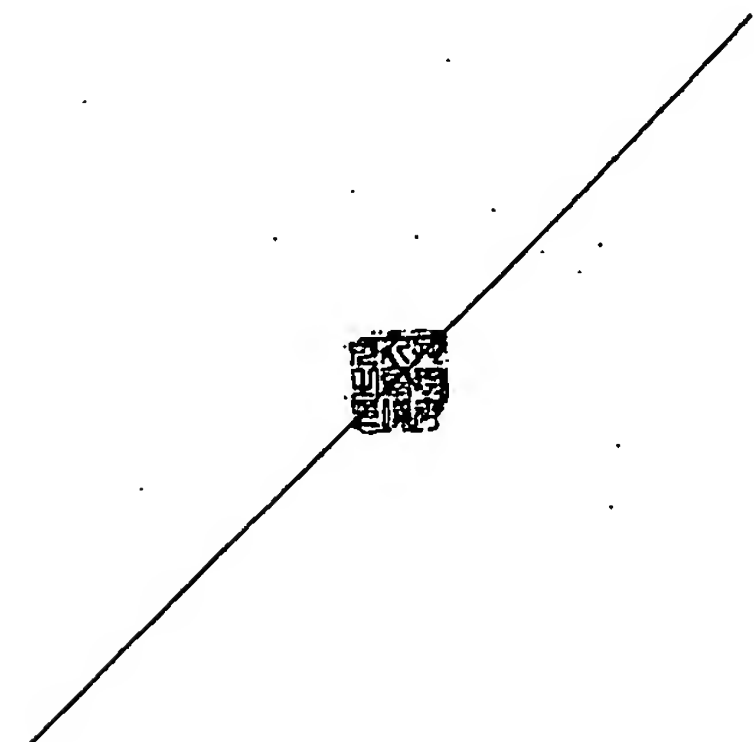
他に、ヒータを支持体の表面近傍に置くことも可能である。

以下、第 1 図を参照しつつ本発明の方法を詳細に説明する。

第 1 図は支持体上に、a-Si からなる光導電膜、半導体膜、又は絶縁体膜等の機能膜を形成するための堆積膜形成装置の概略構成図である。

堆積膜の形成は堆積室 1 の内部で行なわれる。堆積室 1 の内部に置かれる 3 は支持体の配置される支持台である。

4 は支持体加熱用のヒーターであり、導線 5 によつて該ヒーター 4 に給電される。堆積室 1 内に a-Si の原料ガス、及び必要に応じて使用されるキャリアーガス等のガスを導入するためのガス導入管 17 の他端は上記原料ガス及び必要に応じて使用されるキャリアーガス等のガスを供給するためのガス供給源 9、10、11、12 に連結されている。ガス供給源 9、10、11、12 から堆積室 1 に向つて流出する各々のガスの流量を計測するため、対応するフローメーター 15-1、15-2、15-3、15-4 が対



応する分枝したガス導入管17-1, 17-2, 17-3, 17-4の途中に設けられる。各々のフローメーターの前後にはバルブ14-1, 14-2, 14-3, 14-4, 16-1, 16-2, 16-3, 16-4が設けられ、これらのバルブを調節することにより、所定の流量のガスを供給しうる。13-1, 13-2, 13-3, 13-4は圧力メータであり、対応するフローメータの高圧側の圧力を計測するためのものである。

フローメータを通過した各々のガスは混合されて、不図示の排気装置によつて減圧下にある堆積室1内へ導入される。なお、圧力メータ18は混合ガスの場合にはその総圧が計測される。

堆積室1内を減圧にしたり、導入されたガスを排気するために、ガス排気管20が堆積室1に連結されている。ガス排気管の他端は不図示の排気装置に連結される。

本発明に於いて、ガスの供給源9, 10, 11, 12の個数は適宜、増減されうるものである。つまり、単一の原料ガスを使用する場合には

ガス供給源は1つで足りる。しかしながら、2種の原料ガスを混合して使用する場合、単一の原料ガスに（触媒ガスあるいはキャリアーガス等）を混合する場合には2つ以上必要である。

なお、原料の中には常温で気体にならず、液体のままのものもあるので、液体原料を用いる場合には、不図示の気化装置が設置される。気化装置には加熱沸騰を利用するもの、液体原料中にキャリアーガスを通過させるもの等がある。気化によつて得られた原料ガスはフローメータを通つて堆積室1内に導入される。

このような第1図に示した装置を使用して本発明の方法により以下のようにしてa-Siからなる堆積膜を形成することができる。

まず、堆積室1内の支持台3上に支持体2をセットする。

支持体2としては、形成された堆積膜の用途等に応じて種々のものが使用される。該支持体を形成できる材料としては、導電性支持体には、例えばNiCl、ステンレス、Al、Cr、Mo、Au、Nb、

Ta、V、Ti、Pt、Pd等の金属またはこれらの合金、半導電性支持体には、Si、Ge等の半導体、また電気絶縁性支持体には、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルローズアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド等の合成樹脂、ガラス、セラミックス、紙等を挙げることができる。支持体2の形状及び大きさは、その使用する用途に応じて、適宜決定される。

特に、本発明の方法に於いては、支持体の温度を150～300℃程度と比較的低い温度とすることができるので、上記の支持体を形成する材料の中でも、従来のグロー放電堆積法や従来の熱エネルギー堆積法には適用できなかつた耐熱性の低い材料からなる支持体をも使用することが可能となつた。

このように支持体2を堆積室1内の支持台3上に置いた後に、ガス排気管20を通して不図示の排気装置により堆積室内の空気を排気し減

圧にする。減圧下の堆積室内の気圧は 5×10^{-6} Torr以下、好適には 10^{-6} Torr以下が望ましい。熱エネルギー付与手段として、電熱ヒータ4を用いる場合には堆積室1内が減圧されたところで、ヒータ4に通電し、支持体3を所定の温度に加熱する。このときの支持体の温度は、150～300℃、好ましくは、200～250℃とされる。

このように、本発明の方法に於いては支持体温度が比較的低温であるので、グロー放電堆積法や SiH_4 、 Si_2H_6 を原料として用いた熱エネルギー堆積法に於けるような支持体の高温加熱を必要としないために、このために必要とされるエネルギー消費を節約することができる。

次に、先に挙げたようなa-Si膜形成用の原料化合物の（1種以上の）ガスが貯蔵されている供給源9のバルブ14-1, 16-1を各々開き、原料ガスを堆積室1内に送りこむ。

このとき対応するフローメータ15-1で計測しながら流量調整を行う。通常、原料ガスの

流量は10~1000SCCM、好適には20~500SCCMの範囲が望ましい。

堆積室1内の原料ガスの圧力は 10^{-2} ~100 Torr、好ましくは 10^{-2} ~1 Torrの範囲に維持されることが望ましい。

このようにして、支持体2の表面近傍を流れる原料ガスには熱エネルギーが付与され、熱励起・熱分解が促され、生成物質であるa-Siが支持体上に堆積される。

本発明の方法に使用される原料ガスは、先に述べたように、熱エネルギーによつて容易に励起、分解するので、5~50 l/sec程度の高い成膜速度が得られる。a-Si以外の分解生成物及び分解しなかつた余剰の原料ガス等はガス排気管20を通して排出され、一方、新たな原料ガスがガス導入管17を通して連続的に供給される。



堆積室に大気を徐々に導入し、堆積室内を常圧に戻して、a-Si膜の形成された支持体を取り出す。

このようにして本発明の方法により支持体上に形成されたa-Si膜は、電気的、光学的特性の均一性、品質の安定性に優れたa-Si膜である。

なお、以上説明した本発明の方法の一例に於いては、減圧下に於いて堆積膜が形成されたが、これに限定されることなく、本発明方法は、所望に応じて、常圧下、加圧下に於いて行なうこともできる。

以上のような本発明の方法によれば、励起エネルギーとして、低熱量の熱エネルギーを使用し、かつ該熱エネルギーによつて容易に励起、分解する原料ガスを用いたことにより、高い成膜速度による低エネルギーレベルでのa-Si堆積膜の形成が可能となり、電気的、光学的特性の均一性、品質の安定性に優れたa-Si堆積膜を形成することができるようになった。従

本発明の方法に於いては励起エネルギーとして熱エネルギーを使用するが、高熱量ではなく低熱量の付与であるので、該エネルギーを付与すべき原料ガスの占める所定の空間に対して常に均一に付与できる。

形成過程にある堆積膜へのグロー放電堆積法に於いて認められたような高出力放電による影響はなく、堆積時で膜表面の乱れ、堆積膜内の欠陥を起こすことなく、均一性を保ちつつ堆積膜の形成が継続される。

このようにしてa-Si膜が支持体2上に形成され、a-Siの所望の膜厚が得られたところで、ヒータ4からの熱エネルギーの付与を停止し、更にバルブ14-1, 16-1を閉じ、原料ガスの供給を停止する。a-Si膜の膜厚は、形成されたa-Si膜の用途等に応じて適宜選択される。

次に、不図示の排気装置の駆動により、堆積室内のガスを排除した後、支持体及び堆積膜が常温となつたところでバルブ21をあけて、堆

つて、本発明の方法に於いては、従来のグロー放電堆積法や従来の熱エネルギー堆積法には適用できなかった耐熱性の低い材料からなる支持体をも使用することができ、また支持体の高温加熱に必要とされるエネルギー消費を節約することが可能となつた。

以下、本発明の方法を実施例に従つて更に詳細に説明する。

実施例1

第1図に示した装置を使用し、a-Si堆積膜形成用の原料として先に挙げた環式シラン化合物No1を用い、更にハロゲン化合物として、 I_2 を用い、a-Si(アモルファス-Si)膜の形成を以下のようにして実施した。まず、支持体(ポリエチレンテレフタレート)を堆積室1内の支持台3にセットし、ガス排気管20を通して排気装置(不図示)によつて堆積室1内を 10^{-2} Torrに減圧し、ヒータ4に通電して支持体温度を225℃に保ち、次に環式シラン化合物No1が充填された原料供給源9のバルブ

14-1, 16-1及びI₂、充填された供給源29のバルブ14-5, 16-5を各々開き、原料ガスを及びハロゲン化合物ガスを堆積室1内に導入した。

このとき対応するフローメータ15-1, 15-5で計測しながら環式シラン化合物No1のガス流量を1508CCMに、I₂のガス流量を308CCMに調整した。次に、堆積室内の圧力を0.1 Torrに保ち、厚さ5000Åのa-Si膜を、28 Å/secの成膜速度で支持体2上に堆積させた。なお、熱エネルギーは、堆積室1内に配置された支持体2全体の近傍を流れるガスに対して、一様に付与された。このとき、a-Si以外の分解生成物及び分解しなかつた余剰の原料ガス等はガス排気管20を通して排出され、一方、新たな原料ガス及びハロゲン化合物ガスがガス導入管17, 30を通して連続的に供給された。

このようにして本発明の方法により形成された、a-Si膜の評価は、基板上に形成された

a-Si膜のそれぞれの上に、更にクシ型のAlのギャップ電極(長さ250μ、巾5mm)を形成して、光電流(光照射強度AMI; 約100 mW/cd)と暗電流を測定し、その光導電率σ_p及び光導電率σ_pと暗導電率σ_dとの比(σ_p/σ_d)を求めることによつて行つた。

なお、ギャップ電極は、上記のようにして形成されたa-Si膜を蒸着槽に入れて、該槽を1度10⁻⁶ Torrの真空度まで減圧した後、真空度を10⁻⁵ Torrに調整して、蒸着速度20 Å/secで、1500Åの膜厚でAlをa-Si膜上に蒸着し、これを所定の形状を有するパターンマスクを用いて、エッチングしてパターンニングを行つて形成した。

得られたσ_p値、σ_p/σ_d比を表1に示す。
実施例2及び3

ハロゲン化合物としてBr₂(実施例2)またはCl₂(実施例3)を用いた以外は、実施例1と同様にしてI型のa-Si膜の形成を実施し、得られたa-Si膜を実施例1と同様にして評

価した。評価結果を表1に示す。

実施例4～12

a-Si堆積膜形成用の原料及びハロゲン化合物として、先に挙げた環式シラン化合物No2, No3, No4及びI₂, Br₂, Cl₂のそれぞれを個々に組合わせて用い、ハロゲンガス流量を表1及び表2に示した様に設定した以外は実施例1と同様にして、a-Si膜を堆積した。得られたa-Si膜を実施例1と同様にして評価した。評価結果を表1及び表2に示す。

比較例1～4

a-Si堆積膜形成用の原料として先に挙げた環式シラン化合物No1, No2, No3, No4を用い、ハロゲン化合物を使用しないこと以外は実施例1と同様にして、a-Si膜を堆積した。得られたa-Si膜を実施例1と同様にして評価した。評価結果を表1及び表2に示す。

以上の実施例1～12及び比較例1～4の結果をまとめると、成膜速度については表1及び表2の評価結果に示されたように、同種のa-

Si堆積膜形成用原料を用いたそれぞれ対応する実施例と比較例を比べた場合、ハロゲン化合物を混合した場合は、そうしない場合よりも約2～6倍程度成膜速度が大きくなった。ハロゲンの種類による成膜速度の促進の割合は、一般にCl₂, Br₂, I₂の順に大きい。

また、本実施例に於いて形成されたa-Si膜は、いずれも電気的特性に関しても良好なものであつた。



表 2

		比較例	実 施 例			比較例	実 施 例		
番 号		3	7	8	9	4	10	11	12
a-Si堆積膜 形成用原料		No. 3				No. 4			
ハロゲン ガ ス	種 類		I 2	Br 2	Cl 2		I 2	Br 2	Cl 2
	流 量 (SCCM)		40	40	40		50	50	50
基板温度 (°C)		225	225	225	225	225	225	225	225
σ_P/σ_d ^{*1} ($\times 10^4$)		1.8	2.0	2.3	2.2	1.9	1.9	2.8	3.0
σ_P ($\times 10^{-5}$) ^{*2}		1.1	2.2	1.7	1.8	1.3	2.9	2.0	2.3
成膜速度 (Å/sec)		5	28	23	15	8	32	27	15

*1 σ_P/σ_d : 光導電率と暗導電率の比
*2 σ_P : 光導電率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹

表 1

		比較例	実 施 例			比較例	実 施 例		
番 号		1	1	2	3	2	4	5	6
a-Si堆積膜 形成用原料		No. 1				No. 2			
ハロゲン ガ ス	種 類		I 2	Br 2	Cl 2		I 2	Br 2	Cl 2
	流 量 (SCCM)		30	30	30		20	20	20
基板温度 (°C)		225	225	225	225	225	225	225	225
σ_P/σ_d ^{*1} ($\times 10^4$)		2.1	3.1	2.8	2.8	2.0	2.4	2.8	2.8
σ_P ($\times 10^{-5}$) ^{*2}		0.8	1.8	1.3	1.4	1.3	3.0	2.4	2.9
成膜速度 (Å/sec)		5	28	23	15	8	32	27	18

*1 σ_P/σ_d : 光導電率と暗導電率の比
*2 σ_P : 光導電率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の方法に用いられる堆積膜形成装置の一例の概略構成図である。

- 1: 堆積室 2: 支持体 3: 支持台
4: ヒーター 5: 導線 6-1, 6-2,
6-3: ガスの流れ 9, 10, 11,
12: ガス供給源 13-1, 13-2,
13-3, 13-4, 18: 圧力メーター
14-1, 14-2, 14-3, 14-4,
16-1, 16-2, 16-3, 16-4,
21: バルブ 15-1, 15-2, 15-3,
15-4: フローメーター 17,
17-1, 17-2, 17-3, 17-4:
ガス導入管 ~~18-1, 18-2~~ 20: ガス排
気管

出願人 キヤノン株式会社

代理人 丸 島 徹



第1図

